



(51) 国際特許分類6 C23C 28/00, 4/10, 4/18, 2/00, C23D 5/00	A1	(11) 国際公開番号 WO96/27694 (43) 国際公開日 1996年9月12日 (12.09.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00546 (22) 国際出願日 1996年3月6日 (06.03.96) (30) 優先権データ 特願平7/48639 1995年3月8日 (08.03.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) トーカロ株式会社(TOCALO CO., LTD.)(JP/JP) 〒658 兵庫県神戸市東灘区深江北町4-13-4 Hyogo, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 原田良夫(HARADA, Yoshio)(JP/JP) 〒674 兵庫県明石市大久保町高丘1-8-18 Hyogo, (JP) 三船法行(MIFUNE, Noriyuki)(JP/JP) 〒651-21 兵庫県神戸市西区井吹台東町3-2-10-103 Hyogo, (JP) 久野博史(HISANO, Hirofumi)(JP/JP) 〒670 兵庫県姫路市青山北2-24-18 Hyogo, (JP)	(74) 代理人 弁理士 小川順三(OGAWA, Junzo) 〒104 東京都中央区銀座2丁目8番9号 木挽館銀座ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, GB, JP, KR, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : MEMBER HAVING COMPOSITE COATING AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 複合皮膜を有する部材およびその製造方法 (57) Abstract A member provided with a composite coating excellent in the resistances to corrosion and molten metals, having a high resistance to the peeling or breakage of the coating, and also excellent in the resistances to heat and thermal impact. The composite coating is formed on the surface of a steel material by first forming thereon a spray coating of metals (including alloys), oxide and non-oxide ceramics, and cermets comprising these metals and ceramics as an undercoat and then forming thereon a vitreous coating as a topcoat. The composite coating is provided with an oxide layer on the surface (on the side of the vitreous coating) of the spray coating as the undercoat, thus improving tight adhesion of the undercoat to the vitreous coating as the topcoat in virtue of the moderate unevennesses and pores of the oxide layer. <div style="text-align: right; margin-top: 200px;">BEST AVAILABLE COPY</div>		

(57) 要約

耐食性と耐溶融金属性とに優れる複合皮膜を有すると共に、皮膜の剝離や破壊に対しての抵抗力が大きく、かつ優れた耐熱性と耐熱衝撃性をも有する複合皮膜の構成を提案すること。

鋼鉄製基材の表面に、まずアンダーコートとして、金属（合金を含む）、酸化物系および非酸化物系のセラミックス、それらのセラミックスと金属とからなるサーメットの溶射皮膜を形成し、その上にトップコートとして、ガラス質皮膜を形成してなる複合皮膜を形成する。そして、上記複合皮膜については、アンダーコートである溶射皮膜の表面（ガラス質皮膜側）に酸化物層を設け、この酸化物層のもつ適度な凹凸と気孔を介して上層のガラス質皮膜成分との密着性を改善する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BF	ブルkina・ファソ	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GU	グアム	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
BR	ブラジル	IL	イスラエル	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KR	韓国	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	アメリカ合衆国
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン
CN	中国			NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CU	キューバ						
CZ	チェコ共和国						

明 細 書

複合皮膜を有する部材およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、溶射皮膜とガラス質皮膜とを積層した複合皮膜を有する部材およびその製造方法、とくに耐食性および耐熔融金属性に優れる他、耐熱性と耐熱衝撃性にも優れる複合皮膜つき部材に関する。

10 背景技術

溶融亜鉛めっき、溶融アルミニウムめっき、溶融亜鉛－アルミニウム合金めっきなどのめっき層は、優れた防錆、防食力を発揮することから、古くから、自動車、航空機、車輛、建築、家電製品などの部材に適用される表面処理皮膜の1つである。

- 15 なかでも溶融亜鉛めっき鋼板は、一般に、連続式溶融亜鉛めっき装置によって鋼板表面に亜鉛めっきを施したものである。この連続式溶融亜鉛めっき装置には、めっき浴中に浸漬されているシンクロール、めっき浴中の表面近傍に配設されるサポートロール及びこれらのロールを通過した後のめっき鋼板を案内するガイドロールなどの熔融金属浴用部材が使用されている。これらの部材は、めっき浴
- 20 中に浸漬されるか、溶融亜鉛が飛散付着しやすい箇所に設置されており、また溶融亜鉛が付着した高温の鋼板と接触するように使われるので、次のような特性を具備することが必要である。

- (1) 溶融亜鉛による侵食が起こり難いこと
- (2) 通板材（鋼板）と接触しても摩耗しにくいこと
- 25 (3) 付着した溶融亜鉛の剝離ならびに保守点検が容易なこと
- (4) めっき用部材としての寿命が長く低コストであること
- (5) 高温の溶融亜鉛浴中に浸漬した際の熱衝撃によく耐えること

このような要求に応えるために従来、シンクロール用皮膜を例にとると、

- (1) 特公昭56-39709 号公報、特公昭58-11507 号公報、特開昭59-153875号

公報, 特開平 1-108334号公報, 特開昭64-79356 号公報および特開平 2-125833号公報に記載のJIS H8303 (1976)制定のCo基自溶合金に準拠した合金組成の皮膜を形成したもの、

5 (2) 特開昭61-117260号公報, 特公平 3-54181 号公報および特公平 4-27290 号公報に開示のような、 ZrO_2 と Al_2O_3 からなる酸化物系セラミックス皮膜を溶射形成したもの、

(3) 特公昭58-37386 号公報, 特開平 2-212366号公報, 特開平 2-180755号公報, 特開平 3-94048 号公報, 特開平 4-13857 号公報および特開平 4-346640号公報に開示のように、炭化物や窒化物, 硼化物などの非酸化物系セラミックスに、CrやNi, Coなどの金属を共存させてなるサーメット溶射皮膜を形成したもの、

(4) 特開平 4-13857 号公報のように、前記(1) と(3) の技術を組み合わせたもの、

15 (5) さらに、耐熔融金属を溶接肉盛した特公昭52-22934 号公報や、Wを溶射成膜した特開昭53-128538号公報、Crを溶射成膜した特開平 4-165058号公報、などが提案されている。

上記のような技術に対し、本発明者らも同種技術の研究開発を行ってきた。
例えば、

20 (6) 特願昭63-49846 号(特開平 1-225761号) で、WCサーメットにおいて、Coを5~28%含み、その皮膜の気孔率を1.8 %以下、膜厚を 0.040~0.10mm未満とした溶射皮膜、

(7) 特願昭63-192753号(特開平 2-43352 号)において、硼化物またはこれにCoを5~28%含ませた材料を減圧プラズマ溶射法によって形成したもの、

25 (8) 特願平 1-54883 号(特開平 2-236266号)において、 ZrB_2 , TiB_2 および各種炭化物に5~40%のTa, Nbを含ませた材料を用い、減圧プラズマ溶射法によって、その皮膜表面粗さRaを 0.01 ~ 5 μm 、気孔率1.8 %以下の皮膜を形成したものの、

(9) 実願平 1-124010号(実開平 3-63565 号)において、炭化物を主体とするサーメット溶射皮膜上に、化学的緻密化法によって Cr_2O_3 を形成した皮膜、

(10) 特願平 2-201187号 (特開平 4-88159 号) において、炭化物溶射皮膜の一部を硼化処理によって硼化物に変化させた皮膜、

(11) 特願平 3-31448 号 (特開平 4-254571号) において、各種炭化物、硼化物またはそのサーメット溶射皮膜にAlまたはAl-Zn合金を加熱拡散することによって、耐溶融亜鉛性を向上させたもの、

(12) 特願平 3-31448 号 (特開平 4-254571号) において、非酸化物系セラミックスの溶射皮膜にAlまたはAl-Znを拡散浸透させたもの、

(13) 特願平 3-222425号 (特開平 4-358055号) において、非酸化物系セラミック粉末またはこれに金属を混合してなる粉末に、AlまたはAl-Zn合金を添加してなる溶射材料を用いて形成した溶射皮膜、

(14) 特願平 3-213143号 (特開平 5-33113 号) において、非酸化物系セラミック粉末またはこれに金属を混合してなる粉末に、Al-Fe合金またはAl-Fe-Zn合金を添加してなる溶射材料を用いて形成した溶射皮膜、

(15) 特願平 3-266874号 (特開平 5-78801 号) において、鋼製のロールの表面に、Al含有量22%以上のAl-Fe合金層を形成したもの、
などの諸技術および皮膜を提案してきた。

これに対し、発明者らの最近の研究では、上掲の溶射皮膜が有する耐溶融金属性に関し、なお解決すべき問題点が残されていることがわかった。即ち、

(1) 大気中で成膜した溶射皮膜には、気孔が存在するとともに酸化物が混在する。
このため、溶射皮膜材料が、溶融金属と冶金反応を起こさない物質であっても、この気孔部を通して溶融金属が内部へ侵入し、母材金属と反応することによって、皮膜を根底から剝離、破壊する。

(2) また、溶融アルミニウムのように、酸化物生成エネルギーの小さい金属は、皮膜中に含まれている酸化物 (溶射材料が溶射熱源中で酸化してそのまま皮膜中に含まれているもの) を還元するため、気孔を拡大させる一方、還元して生成した金属とも冶金反応を起こして体積変化を来し、皮膜を破壊する。

(3) 耐溶融金属用溶射皮膜として、WC-Coで代表される炭化物サーメットなどが使われているが、皮膜中に含まれている金属成分に溶融金属が付着したり、冶金的に反応する結果、ドロス成分の固着を促し、最終的にはめっき鋼板の品質を低

下させることとなる。

(4) 熔融金属浴中で使用される溶射部材は、すべて高温環境中で使用されるので、耐熱性と熱衝撃にも強い抵抗を示すことが必要である。

この発明の主たる目的は、耐熔融金属用部材などに適用した場合に優れた効果を発揮する部材、とくに耐食性と耐熔融金属性に優れた複合皮膜を有する部材を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、皮膜の剝離や破壊に対しての抵抗力が大きく、かつ優れた耐熱性と耐熱衝撃性をも有する複合皮膜の構成を提案することにある。

この発明のさらに他の目的は、上述のような問題点の解決に加え、酸、アルカリ水溶液および塩化物、硫酸塩、硝酸塩などの溶融塩などにも優れた耐食性を発揮し、こうした腐食性環境下で有利に使用できる部材を提供することである。

また、本発明のさらに他の目的は、鋼鉄製基材の表面に上記複合皮膜を効率的に形成する方法を提案することにある。

15 発 明 の 開 示

上述のような問題点を解決するため、本発明は基本的に、下記の手段を採用することにしたものである。

鋼鉄製基材の表面に、まずアンダーコートとして、金属（合金を含む）、酸化物系および非酸化物系のセラミックス、それらのセラミックスと各種金属とからなるサーメットの溶射皮膜を形成し、この溶射皮膜上にトップコートとして、ガラス質皮膜を積層して複合皮膜を形成する。そして、上記溶射皮膜については、この溶射皮膜の表面、即ちガラス質皮膜に所定の厚みの酸化物層を設け、この酸化物層のもつ適度な凹凸と気孔を介して上層のガラス質皮膜成分との密着性を改善すめことにした。

また、本発明は、該ガラス質皮膜の線膨張係数を $4 \sim 11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲とすることにより、耐熱衝撃性に良好な複合皮膜を形成する。

以下に、本発明の要旨構成をさらに詳しく説明する。

1. すなわち、本発明は、鋼鉄製基材の表面に、アンダーコートとして溶射皮膜が形成され、その上にトップコートとしてガラス質皮膜が形成され、かつ前記

溶射皮膜のガラス質皮膜側には酸化物層を有することを特徴とする複合皮膜を有する部材である。

2. 本発明において、アンダーコートとして形成された上記溶射皮膜は、少なくとも金属、酸化物系もしくは非酸化物系のセラミックスおよびそれらのサーメットのうちから選ばれるいずれか一種または二種以上の溶射材料を溶射して形成されていることを特徴とする。
3. 本発明において、上記溶射皮膜は、溶射材料を単独もしくは混合物として、これを一層もしくは複層に施したものであることを特徴とする。
4. 本発明において、複層の溶射皮膜は、異なる溶射材料を溶射して2種以上の構造を有することを特徴とする。
5. 本発明において、上記溶射皮膜は、その厚さが10～750 μm であることを特徴とする。
6. 本発明において、上記溶射皮膜の表面側に形成される酸化物層は、その厚さが0.5 μm 以上であることを特徴とする。
7. 本発明において、トップコートとして形成された上記ガラス質皮膜は、 SiO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 PbO 、 CoO 、 MnO_2 、 NiO 、 TiO_2 および ZnO のなかから選ばれる1種または2種以上のガラス形成酸化物を主成分とするガラス質原料、ガラスセラミックスおよびほうろうを加熱するか、これらの熔融ガラス質原料浴中に浸漬することによって形成したものであることを特徴とする。
8. 上記ガラス質皮膜は、線膨張係数が $4 \sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第1項記載の複合皮膜を有する部材。
9. 鋼鉄基材の表面に、まず、金属、セラミックスおよびそのサーメットのうちから選ばれるいずれか1種以上の溶射材料を、単独もしくは混合物として、それらを1層もしくは複層にして溶射して溶射皮膜を形成し、次いでこの溶射皮膜の表面に、ガラス質原料を被覆したのち500～1000℃で0.5～10時間焼成するか、熔融ガラス質原料浴中に焼成することによりガラス質皮膜を形成し、前記溶射皮膜と複合化させることを特徴とする耐食性および耐熔融金属性に優れる複合皮膜を有する部材の製造方法。

10. 本発明において、アンダーコートとなる溶射皮膜は、異なる溶射材料を溶射して二層以上に形成することを特徴とする。

11. 本発明において、溶射皮膜を形成した後は、この皮膜を加熱してその表面に酸化物層を生成させることを特徴とする。

5

発明を実施するための最良の形態

鋼鉄製基材の表面に、耐食性および耐熔融金属性等に優れた複合皮膜を形成するための作業工程に従って、本発明の構成の詳細を説明する。

(1) アンダーコートとしての溶射皮膜の形成

10 鋼鉄製基材の表面を脱脂し、グリッドブラストして粗面化処理し、その後、処理後の基材表面に溶射法によって金属、酸化物系もしくは非酸化物系のセラミックス、もしくは酸化物系・非酸化物系サーメットの溶射皮膜を、30～750 μm 厚に溶射施工し、一層または二層以上からなる溶射皮膜とする。

この溶射皮膜の厚さが30 μm より薄い場合にはアンダーコートとしての機能に
15 乏しく、一方、750 μm より厚い場合には経済的に不利である。望ましくは、50～250 μm の範囲がアンダーコートの機能と経済性の面から推奨される。

この溶射皮膜の形成に用いる溶射材料としては、下記のものを使用できる。

① 金属系材料としては、Ni, Fe, Mo, Cr, Co, Ti, Ta, Nb, Si, AlおよびWと、これらの合金

20 ② セラミックス系材料としては、下記のうちの1種、または2種以上の混合物系セラミックス

a. Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , SiO_2 などの酸化物、

b. WC , Cr_3C_2 , NbC , TaC , HfC , MoC , ZrC , TiC などの炭化物、

c. NiB_2 , CrB_2 , W_2B_5 , TiB_2 , ZrB_2 , NbB_2 , TaB_2 などの硼化物、

25 d. TiN , VN , NbN , TaN , HfN , ZrN , BN , Si_3N_4 , CrN などの窒化物

③ サーメット系材料としては、上記①の金属系材料と②のセラミックス系材料との混合粉末あるいは焼結材料粉末を用いることができる。

また、上記溶射材料は、金属系材料、セラミック系材料、サーメット系材料をそれぞれ単独もしくは混合物として、それらを一層もしくは複層にしてアンダー

コートとして用いてもよいが、例えば金属系材料／酸化物系セラミックス材料の組合わせにかかる二層構造などとしてもよい。

溶射法としては、プラズマ、可燃性ガスの燃焼炎または可燃性ガスの爆発エネルギー、直流電気によるアークなどを熱源とする方法のいずれの溶射法でも使用が可能である。

(2) トップコートとしてのガラス質皮膜の形成

アンダーコートとして形成した上記溶射皮膜は、その表面は適度な粗さを有するとともに、溶射皮膜特有の気孔が存在している。そこで、本発明においては、このアンダーコートの特徴を利用し、その表面にガラス質皮膜をトップコートとして施工することにした。

このトップコートとしてのガラス質皮膜は、フリットなどのガラス質原料および必要に応じて副原料を加えた粉末を塗布もしくは溶射成膜した後、これを加熱炉にて 500～1000℃、0.5～10時間加熱焼成するか、あるいは上記基材を熔融ガラスまたはほうろう浴中に浸漬し、その後引き上げることによって成膜する。

このようにして成膜したガラス質皮膜は、上記溶射皮膜表面の適度な粗さ（5～200 μm ）と気孔（0.5～20%）によく適合して強い密着力をもって接合する。即ち、熔融状態のガラスが溶射皮膜の表面に形造られている凹部に流入すると共に、開気孔を通じて内部に侵入することから、アンカー作用を伴って強く接合し、良好な密着性を示すようになる。

また、本発明においてトップコートとして用いるこのガラス質皮膜は、その線膨張係数が $4 \sim 11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ の範囲のものをを用いる。鋼鉄製基材は一般に、その線膨張係数が $10 \sim 18 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。一方、その基材表面に成膜したアンダーコート（溶射皮膜）の線膨張係数は、例えばAlのように大きな値（ $23.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）を示す金属であっても、実際には酸化物や気孔を含んでいるためにかかなり小さいのが普通である。従って、基材とアンダーコートとの線膨張係数が近くなるため、成膜後の熱変化に対しても剥離することがなくなる。とくに、上記溶射皮膜の存在は、その上に形成するトップコートにとっては熱膨張特性に関して緩衝的な役割りを果たす。

上述したアンダーコート（溶射皮膜）の作用に加え、トップコート（ガラス質

5 皮膜)の線膨張係数を $4 \sim 11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲に選定すると、さらに良好な密着性を有する複合皮膜が得られる。このようにすればアンダーコートとトップコートが剝離したり、またトップコートに亀裂が発生するようなこともなくなる。

5 5 なお、ガラス質皮膜であるトップコートの線膨張係数をこのように限定した理由は、 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ よりも小さい場合は、溶融亜鉛めっき浴のような高温($460 \sim 480^{\circ}\text{C}$)中に浸漬したときに亀裂が発生しやすく、一方、この線膨張係数が $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ よりも大きいトップコートの製造は技術的に困難であり、実用的でないからである。

10 本発明において、アンダーコートとして溶射皮膜を用いるようにした最大の利点は、この皮膜を構成する溶射粒子が酸化物を有し、トップコートのガラス質皮膜(フリットを焼成して得られるほうろうを含めて言う)との結合性に優れていることである。

15 例えば、酸化物系セラミックスはもちろん、金属・合金の溶射皮膜、炭化物系および窒化物系溶射皮膜は、大気中で溶射する限り、程度の差こそあれ酸化物を生成するが、これらはフリットとのなじみがよく、その化学的結合力が向上するという特徴がある。このため本発明では、すべての溶射材料を大気中もしくは酸素が存在する雰囲気中で溶射することにより、少なくとも表面には酸化物層が存在するように形成することが必要である。

20 この意味において本発明では、上記アンダーコート溶射皮膜を施工後、この皮膜を $300 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱して上記酸化物層を積極的に生成させることがより好ましい方法と言える。

なお、溶射皮膜の表面層(ガラス質皮膜との接合界面部分)に形成する上記酸化物層は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の厚み、好ましくは $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の厚みとすることが有効である。

25 上述したようにフリット(ガラス原料)と酸化物のなじみが良いことを確かめるために発明者らは、次のような実験を行った。

(a) SUS 430Lの試験片(フェライト系ステンレス鋼)の表面に、実質的に空気を含まないArガス雰囲気中でNi(80)-Cr(20)合金を溶射した後、その上に1wt% $\text{K}_2\text{O} - 8 \text{wt}\% \text{Na}_2\text{O} - 1 \text{wt}\% \text{CoO} - 2 \text{wt}\% \text{NiO} - 5 \text{wt}\% \text{B}_2\text{O}_3 - 83 \text{wt}\% \text{SiO}_2$ 組成の

フリットの粉末を塗布した後、900℃×1時間で焼成した複合皮膜

(b) 空气中でNi(80)－Cr(20)合金皮膜を溶射した後、(a)と同じフリット粉末を焼成した複合皮膜

5 (c) 空气中で73wt%Cr₃C₂－20wt%Ni－7wt%Crを溶射した後、(a)と同じフリット粉末を焼成した複合皮膜

(d) 空气中で100 wt%TiN を溶射した後、(a)と同じフリット粉末を焼成した複合皮膜

10 (e) 空气中で80wt%Ni－19wt%Cr－0.5 wt%Al－0.5 wt%Siを溶射した後、これを500℃×15分間加熱処理を施し、その上に(a)と同じフリット粉末を焼成した複合皮膜

以上の5種の複合皮膜を600℃にて15分間加熱し、これを25℃の水中へ投入する操作を繰り返すという実験を行った。その結果は次の通りであった。

(a) の複合皮膜……2回の繰返しで局部剝離

(b), (c), (d), (e) の複合皮膜……5回の繰返しでも異常なし

15 さらに試験を続けた結果、

(b) の複合皮膜は7回の繰返しで局部剝離

(c), (d), (e) の複合皮膜は10回の繰返しでも異常なし

すなわち、溶射皮膜は、酸化物を含んでいるほうが、フリットとの密着性に優れていることが明らかであり、本発明の複合皮膜はこの点を利用しているものである。

20 なお、大気中で施工したNi(80)－Cr(20)合金皮膜上に形成される酸化膜の厚さは0.05～0.2 μmの範囲にあるが、この合金皮膜を加熱すると、酸化皮膜の厚さは0.5～3 μmに成長し、フリット粉末(ガラス質)との密着性がさらに向上する。

25 本発明で使用するガラス質皮膜用材料、例えばフリット材としては、次のようなガラス形成酸化物が有効である。

(1) ガラス質系：Na₂O, K₂O, BaO, B₂O₃, SiO₂, MgO, CaO, PbO を主成分とするもの

(2) ほうろう質系：天然の長石、天然の珪石、ソーダ灰(Na₂CO₃)、硼砂(Na₂B₂

0₇)などを原料とし、SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, CaF, Na₂O, K₂Oを主成分とし、微量成分としてCoO, MnO, NiO, TiO₂, ZnOなどを添加したもの

上記フリット材の線膨張係数の調整は、主としてSiO₂, K₂O, Na₂Oの含有量を制御することによって行われる。すなわち、SiO₂含有量を多くすると線膨張係数が小さくなり、アルカリ成分を多くすると同係数が大きくなる。

上記の調整後は、フリット粉末を、酢酸イソアルミ、イソプロピルアルコール、ニトロセルローズなどの有機バインダーを加えることによって、アンダーコート
の溶射皮膜表面にスプレー塗布することも可能である。その後は110～120℃
で0.5～2時間乾燥して水分を蒸発除去する。その後300～400℃に上昇して有機バインダーを燃焼除去し、さらにフリット材の融点(通常500～950℃)に加熱焼成することによって、アンダーコートとトップコートが完全に結合することとなり、本発明にかかる複合皮膜が完成することとなる。

【実施例】

実施例1

この実施例では、各種材料のアンダーコート(溶射皮膜)上に形成するトップコート(ガラス質皮膜)の最適厚さを調査した。

1. 供試母材: SUS 410L(フェライト系ステンレス鋼)を直径20mm, 長さ200mmに仕上げて使用した。

2. アンダーコートである溶射皮膜の材料および皮膜厚さ

2-1 80wt%Ni-20wt%Crをプラズマ溶射法によって膜厚100μmに施工した。

2-2 80wt%Ni-20wt%Crをプラズマ溶射法によって50μm厚に施工後、その上に60wt%Al₂O₃-40wt%TiO₂をプラズマ溶射法によって膜厚100μmに2層で施工した。

2-3 73wt%Cr₃C₂-20wt%Cr-7wt%Niを高速フレイム溶射法によって膜厚100μmに施工した。

2-4 88wt%WC-12wt%Coを高速フレイム溶射法によって膜厚100μmに施工した。

なお、この溶射皮膜は、いずれも少なくとも表面には0.5μm以上の酸化物層が存在した。

3. トップコートのガラス質皮膜用フリット材料および皮膜厚さ

3-1 $10\text{wt}\%\text{B}_2\text{O}_3 - 25\text{wt}\%\text{Na}_2\text{O} - 5\text{wt}\%\text{CaO} - 60\text{wt}\%\text{SiO}_2$

3-2 $8\text{wt}\%\text{ZnO} - 18\text{wt}\%\text{CaO} - 10\text{wt}\%\text{B}_2\text{O}_3 - 64\text{wt}\%\text{SiO}_2$

5 このフリットに、混練助剤として、酢酸イソアルミとニトロセルロースとからなる混合剤を $0.2\text{wt}\%$ 添加してよく混練した後、溶射皮膜上に $10\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, $100\mu\text{m}$, $250\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$, $750\mu\text{m}$, $1000\mu\text{m}$, $1500\mu\text{m}$, $2000\mu\text{m}$ 厚塗布し、その後 $900^\circ\text{C} \times 1$ 時間の条件で電気炉中で焼成して仕上げた。

(以下の実施例についても同一工程で実施)

4. 評価方法

10 上記工程で完成した試験片を、 600°C の電気炉中で15分間加熱後 25°C の水中へ投入冷却する操作を1サイクルとし、これを20回繰返し、トップコートに発生する亀裂および剝離の有無を目視により観察した。

5. 試験結果

15 $10\text{wt}\%\text{B}_2\text{O}_3 - 25\text{wt}\%\text{Na}_2\text{O} - 5\text{wt}\%\text{CaO} - 60\text{wt}\%\text{SiO}_2$ 組成のフリットを焼成した複合皮膜の試験結果を表1に、 $8\text{wt}\%\text{ZnO} - 18\text{wt}\%\text{CaO} - 10\text{wt}\%\text{B}_2\text{O}_3 - 64\text{wt}\%\text{SiO}_2$ フリットを焼成した複合皮膜の試験結果を表2にそれぞれ示した。

この結果から明らかなように、ガラス質皮膜の膜厚が $10 \sim 750\mu\text{m}$ のものでは、20サイクルの加熱-冷却にも微小な割れの発生はなく、溶射皮膜材料の種類に関係なくすべて健全な状態を示した。

20 これに対し、ガラス質皮膜の膜厚が $1000 \sim 2000\mu\text{m}$ のものでは、微小な割れが発生するとともに、膜厚が大きくなるほど割れの数およびその大きさが成長し、 $2000\mu\text{m}$ では局部的に剝離するものが認められた。

25 以上の結果は、2種類のフリット材を使用したガラス質皮膜とも全く同じ傾向を示しており、本発明の目的に使用するガラス質皮膜厚としては $10 \sim 750\mu\text{m}$ の範囲が適していることが判明した。

表 1

No	ガラス質 皮膜厚 μm	溶 射 皮 膜 (アンダーコート)				備 考
		80Ni-20Cr	① 80Ni-20Cr ② 60 Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	73Cr ₃ C ₂ -27NiCr	88WC-12Co	
1	10	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	適 合 例
2	50	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
3	100	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
4	250	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
5	500	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
6	750	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
7	1000	微小割れ発生	微小割れ発生	微小割れ発生	微小割れ発生	比 較 例
8	1500	微小割れ多数	微小割れ多数	微小割れ多数	微小割れ多数	
9	2000	局部剝離	微小割れ多数	局部剝離	局部剝離	

(備考) (1) ガラス質皮膜は、10wt% B₂O₃ - 25wt% Na₂O - 5wt% CaO - 60wt% SiO₂ のフリットを使用、線膨張係数: $5.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
 (2) 溶射皮膜の数値はwt%を示す。

表 2

No	ガラス質 皮膜厚 μm	溶 射 皮 膜 (アンダーコート)				備 考
		80Ni-20Cr	① 80Ni-20Cr ② 60 Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	73Cr ₃ C ₂ -27NiCr	88WC-12Co	
1	10	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	適 合 例
2	50	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
3	100	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
4	250	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
5	500	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
6	750	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	20 回 異常なし	
7	1000	微小割れ発生	微小割れ発生	微小割れ発生	微小割れ発生	比 較 例
8	1500	微小割れ多数	微小割れ多数	微小割れ多数	局部剝離	
9	2000	局部剝離	局部剝離	局部剝離	局部剝離	

(備考) (1) ガラス質皮膜は、8wt%ZnO -18wt%CaO -10wt%B₂O₃-64wt%SiO₂ のフリットを使用、線膨張係数: $6.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
 (2) 溶射皮膜の数値はwt%を示す。

実施例 2

この実施例では、熔融亜鉛浴中に本発明の皮膜を浸漬して、その耐熔融亜鉛性を調査した。同時に、熔融亜鉛浴中から引き上げた試験片は20℃の水中に投入して、熱衝撃性能についても評価した。

1. 供試母材: 実施例 1 に同じ
2. アンダーコートの溶射材料および皮膜厚さ
溶射材料の種類および皮膜厚さは実施例 1 に同じ
3. トップコートのガラス質皮膜用フリット材料および皮膜厚さ

フリット材料の種類は実施例 1 に同じ。皮膜厚さは 100 μm

4. 評価方法

5 4-1 亜鉛浴条件：0.1wt%Alを含むZn浴 480℃

4-2 亜鉛浴中浸漬時間：24時間浸漬後、20℃の水中に投入する操作を1サイクルとして10回実施

以上の試験終了後の皮膜の外観を目視にて、亜鉛の付着状況、皮膜の亀裂および剝離の有無を調査した。

10 5. 比較用の皮膜

トップコートとしてのガラス質皮膜を形成しない皮膜を比較用の皮膜とし、同条件で亜鉛浴中へ浸漬→水中投入のサイクルを10回繰返した。

6. 試験結果

15 試験結果を要約して表 3 に示した。この結果から明らかなように、フリット焼成しない比較例 (No. 3) では、熔融亜鉛が皮膜と冶金反応を起こして侵食したり、 Al_2O_3 - TiO_2 皮膜のように亜鉛と反応しないものでは皮膜に存在する気孔を通して亜鉛が内部に侵入し、アンダーコート皮膜を侵食する結果、皮膜が根底から破壊する現象が認められた。

20 これに対し、本発明法に従って、アンダーコートとトップコートとからなる複合皮膜 (①, ②) を形成したものでは、フリット (ガラス) が本質的に熔融亜鉛と反応しないうえに無気孔であるため、亜鉛の内部侵入も発生しない。このため、亜鉛浴中から引き上げた複合皮膜表面には、亜鉛が物理的に薄く付着しているものの、指でも簡単に除去することができるうえ、除去部の複合皮膜の表面は極めて平滑であった。

25 また、熔融亜鉛中浸漬と水中投入を10回繰返したが、複合皮膜には全く異常は認められなかった。

表 3

No	ガラス質 皮膜の 種類	溶 射 皮 膜 (アンダーコート)				備 考
		80Ni-20Cr	① 80Ni-20Cr ② 60 Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	73Cr ₃ C ₂ -27NiCr	88WC-12Co	
1	①	亜鉛の付着 軽微	亜鉛の付着 軽微	亜鉛の付着 軽微	亜鉛の付着 軽微	適 合 例
2	②	亜鉛の付着 軽微	亜鉛の付着 軽微	亜鉛の付着 軽微	亜鉛の付着 軽微	
3	なし	溶射皮膜 侵食大	アンダーコート皮膜 の侵食大	局部的に 皮膜破壊	亜鉛の付着 大	比 較 例

(備考) (1) 熔融亜鉛浴温度 480℃、浸漬時間24hを1サイクルとし、10サイクル後の結果を示す。

(2) ガラス質皮膜の種類の組成

① 10wt% B₂O₃ - 25wt% Na₂O - 5wt% CaO - 60wt% SiO₂

② 8wt% ZnO - 18wt% CaO - 10wt% B₂O₃ - 64wt% SiO₂

(3) 溶射皮膜の数値はwt%を示す。

15 実施例 3

この実施例では、熔融亜鉛-アルミニウム合金浴中および熔融アルミニウム浴中に本発明の皮膜を浸漬して、その耐熔融金属性および熱衝撃性能を調査した。

1. 供試母材： 実施例 1 に同じ

2. アンダーコートの溶射材料および皮膜厚さ

20 溶射材料の種類および皮膜厚さは実施例 1 に同じ

3. トップコートのガラス質皮膜および皮膜厚さ

フリット材料の種類は実施例 1 に同じ。皮膜厚さは 100 μm

4. 評価方法

浸漬条件：① 45wt% Zn-55wt% Al, 605℃

25 ② 8wt% Si-92wt% Al, 680℃

両浴とも試験片を24時間浸漬後、20℃の水中に投入する操作を1サイクルとして10回繰返した。

以上の試験終了後、皮膜の外観を目視にて、熔融金属の付着状況、皮膜の亀裂および剝離の有無を調査した。

5. 比較用の皮膜

トップコートとしてのガラス質皮膜を形成しない皮膜を比較用として同条件で試験した。

6. 試験結果

- 5 試験結果を要約して表4に示した。この結果から明らかなように、比較例の皮膜 (No. 5, 6) はいずれも、45wt%Zn-55wt%Al合金浴および8wt%Si-92wt%Al浴中に浸漬すると、1回目～2回目ではほぼ全面にわたって熔融金属に侵食された。これに対し本発明にかかる複合皮膜は、熔融金属の付着は認められるものの、これらの皮膜は指で容易に除去でき、除去部の複合皮膜表面には全く異常は認められなかった。また、複合皮膜には熱衝撃による割れの発生も目視では観察されなかった。
- 10

表 4

No.	ガラス質皮膜の種類	熔融金属の種類	溶 射 皮 膜 (アンダーコート)				備考
			80Ni-20Cr	① 80Ni-20Cr ② 60Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	73Cr ₃ C ₂ -27NiCr	88WC-12Co	
1	B ₂ O ₃ 10wt% Na ₂ O 25wt% CaO 5wt%	45Zn-55Al	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	適合例
2	SiO ₂ 60wt%	8Si-92Al	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	
3	ZnO 8wt% CaO 18wt% B ₂ O ₃ 10wt%	45Zn-55Al	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	
4	SiO ₂ 64wt%	8Si-92Al	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	金属の付着 軽微	
5	なし	45Zn-55Al	1回目の浸漬で 皮膜侵食大	2回目の浸漬で 皮膜侵食	2回目の浸漬で 皮膜侵食	2回目の浸漬で 皮膜侵食	比較例
6		8Si-92Al	1回目の浸漬で 皮膜侵食大	2回目の浸漬で 皮膜侵食	1回目の浸漬で 皮膜侵食	1回目の浸漬で 皮膜侵食	

(備考) (1) 45wt%Zn-55wt%Al合金浴の温度は 605℃、8wt%Si-92wt%Al合金浴の温度は 680℃
(2) 溶射皮膜の数値はwt%を示す。

実施例 4

この実施例では、熔融亜鉛浴中に本発明の皮膜を浸漬した後、これを引き上げると皮膜上に薄い亜鉛の皮膜が付着する。この亜鉛皮膜は簡単に機械的に剝離できるが、これを化学的に溶解除去する方法について検討した。

5 1. 供試母材： 実施例 1 に同じ

2. アンダーコート溶射材料および皮膜厚さ

溶射材料として実施例 1 に用いたものに 100wt%TiN を追加し、皮膜厚さはすべて 150 μ m に統一した。

3. トップコートのガラス質皮膜および皮膜厚さ

10 フリット材料の種類は実施例 1 に次の 2 種類を加え計 4 種類とし、皮膜厚さはそれぞれ 150 μ m とした。

追加したフリット材料

3-1 8 wt%B₂O₃ - 6 wt%ZrO₂ - 84wt%SiO₂

3-2 2 wt%Al₂O₃ - 10wt%B₂O₃ - 5 wt%MgO - 87wt%SiO₂

15 4. 評価方法

上記の如く皮膜形成した本発明の皮膜を 480℃の熔融亜鉛浴中に24時間浸漬した後、これを引上げ室温まで冷却した後、次の化学薬品中に24時間浸漬して皮膜上の亜鉛を溶解除去すると共に、本発明の皮膜の耐薬品性を調査した。

4-1 5 wt%HCl 25℃

20 4-2 5 wt%NaOH 60℃

なお、比較例として、トップコートを処理していないアンダーコート溶射皮膜のみのものを同一条件で調査した。

5. 試験結果

試験結果を表 5 に取りまとめて示した。この結果から明らかなように、比較例のフリット施工のない溶射皮膜単独のものでは、熔融亜鉛浴中に浸漬しただけでも亜鉛と皮膜が反応して侵食現象が現れ、浴から引き上げた試験片には多量の亜鉛が付着している。このような状態の試験片を 5 wt%HCl および 5 wt% NaOH 中に浸漬すると、いずれの場合でも水素ガスを発生しながら亜鉛が溶出する。これは、亜鉛が酸、アルカリのいずれでも化学反応する両性金属であるか

25

らである。

亜鉛が溶解した面では、亜鉛によって侵食された皮膜が露出するとともに、亜鉛の溶出時に発生する水素ガスの作用によって皮膜が浮き上がり、剝離に至ったものと考えられ、このような傾向はNaOHよりもHCl の作用が強く現れているのが観察された。

5

これに対し、本発明のトップコートとしてフリットを施した複合皮膜は、熔融亜鉛に侵されず、また熔融亜鉛浴中から引き上げた際に薄く付着している亜鉛は、HCl, NaOH によって簡単に溶解除去できるうえ、除去した面は全く異常は認められず、健全であった。

表 5

溶 射 皮 膜 お よ び 化 学 薬 品														備																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
No	ガラス質皮膜 の種類	5wt% HCl					25℃×24h					5wt% NaOH			25℃×24h	考	適	合	例	比	較	例																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																	
		80Ni --20Cr	① 80Ni-20Cr ② 60Al ₂ O ₃ --40TiO ₂	73Cr ₂ C ₃ --27NiCr	88WC --12Co	100TiN	80Ni --20Cr	① 80Ni-20Cr ② 60Al ₂ O ₃ --40TiO ₂	73Cr ₂ C ₃ --27NiCr	88WC --12Co	100TiN																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
1	B ₂ O ₃ 10wt% Na ₂ O 25wt% CaO 5wt% SiO ₂ 60wt%	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし

(備考) (2) 溶射皮膜および化学薬品の数値はwt%を示す。

実施例 5

この実施例では、アンダーコートとして金属系溶射皮膜を形成した後、その上に酸化物および硼化物皮膜を施工した場合のトップコートの密着性について調査した。

5 1. 供試母材： 実施例 1 に同じ

2. アンダーコートの溶射材料および皮膜厚さ

- ① 80wt%Ni-20wt%Crを大気プラズマ溶射法によって 120 μ m厚に施工したもの
- ② 同上のNi-Cr合金溶射皮膜上に、大気プラズマ溶射法によって48wt%MgO-52wt%Al₂O₃を30 μ m厚に施工した。
- 10 ③ 同上のNi-Cr合金溶射皮膜上に、大気プラズマ溶射法によって97wt%Cr₂O₃-3wt%SiO₂を70 μ m厚に施工した。
- ④ 同上のNi-Cr合金溶射皮膜上に、大気プラズマ溶射法によって100 wt%TiO₂を70 μ m厚に施工した。
- 15 ⑤ 同上のNi-Cr合金溶射皮膜上に、大気プラズマ溶射法によって100 wt%ZrB₂を100 μ m厚に施工した。
- ⑥ (比較例) 80wt%Ni-20wt%Crを、空気を除いたArガス雰囲気 100hpa 中でプラズマ作動ガスとしてArとH₂の混合ガスを用いて 120 μ m厚にプラズマ溶射した。

20 なお、上記溶射皮膜①～⑤はいずれも、少なくとも表面の 0.5 μ mの厚さが酸化物層である。しかし、⑥は酸化物層は存在しない。

3. トップコートのガラス質皮膜および皮膜厚さ

- ① 8 wt%ZnO-18wt%CaO-10wt%B₂O₃-64wt%SiO₂を30 μ m厚に施工(処理方法は実施例 1 と同じ)

25 4. 評価方法

上記工程で完成した試験片を 650℃で15分間加熱した後、25℃の水中へ投入する操作を 5 回繰返してトップコートの変化を観察した。

5. 試験結果

試験結果を表 6 に取りまとめた。この結果から明らかなように、実質的に酸

素を含まないArガス雰囲気中で、しかもプラズマ作動ガスとしてArとH₂との混合ガスを用いて形成した80wt%Ni-20wt%Cr系合金溶射皮膜(No. ⑥)は、アンダーコートとトップコートとの間に酸化物層をほとんど含まないため、溶射皮膜とガラス質皮膜との接合強度が弱く、2回目の熱衝撃試験ですでに局部剝離(5×8mm程度の大きさのものが4個所で剝離)が発生した。

これに対し、大気中で80wt%Ni-20wt%Cr合金を溶射したもの(No. ①)の本発明の皮膜では、接合界面に溶射中に酸素と反応して酸化物層を形成するため(1μm程度)、両者との接合強度が高く、5回の熱衝撃試験を繰返しても異常は認められなかった。

また、Ni-Cr合金の上に、48wt%MgO-52wt%Al₂O₃(No. ②)、97wt%Cr₂O₃-3wt%SiO₂(No. ③)、100wt%TiO₂(No. ④)などの酸化物系セラミックスを施工したもの、および100wt%ZrB₂(No. ⑤)でも、大気中でプラズマ溶射した際に、溶射粒子の表面に酸化物が形成されるものであれば、トップ層のガラス質とは良好な結合力を発揮することが確認された。

表 6

No.	皮膜の構成と厚さ			試 験 結 果	備考
	アンダーコート		トップコート	外 観 状 況	
	80Ni-20Cr	セラミックス質	ガラス質		
1	120 μm	なし	30 μm	5回後も異常なし	適 合 例
2	120 μm	48MgO -52Al ₂ O ₃ 30μm	30 μm	5回後も異常なし	
3	120 μm	97Cr ₂ O ₃ - 3 SiO ₂ 70μm	30 μm	5回後も異常なし	
4	120 μm	100 TiO ₂ 70μm	30 μm	5回後も異常なし	
5	120 μm	100 ZrB ₂ 100μm	30 μm	5回後も異常なし	
6	120 μm	なし	30 μm	2回目でガラス質局部剝離	比較例

(備考) (1) 熱衝撃試験条件: 650℃×15分加熱後→25℃水中投入の5回繰返し

(2) ガラス質皮膜の組成: 8wt%ZnO-18wt%CaO-10wt%B₂O₃-64wt%SiO₂

(3) 溶射皮膜の数値はwt%を示す。

実施例 6

本実施例では、金属質溶射皮膜のアンダーコートを大気中で溶射した後、これを 500℃で加熱してその表面に酸化膜を積極的に形成させた後、その上にガラス質トップコートを成膜して複合皮膜とし、この皮膜の密着性を調査した。

- 5 1. 供試母材： 実施例 1 に同じ
2. アンダーコート溶射材料および皮膜厚さ
 - ① 80wt%Ni-19wt%Cr-0.5 wt%Al-0.5 wt%Siを大気プラズマ溶射法によって 120μm厚に施工した後、500℃×15分間の加熱を行った。
 - ② 同上の合金溶射皮膜上に、48wt%MgO-52wt%Al₂O₃を30μm厚に施工した。(加熱せず)
- 10 3. トップコートのガラス質皮膜および皮膜厚さ
 - ① 8wt%ZnO-18wt%CaO-10wt%B₂O₃-64wt%SiO₂を30μm厚に施工(処理方法は実施例 1 と同じ)
- 15 4. 評価方法
実施例 5 に同じ方法で評価した。
5. 試験結果

試験結果を表 7 に取りまとめた。この結果から明らかなように、本発明の金属質溶射皮膜のアンダーコートを加熱してその表面に酸化膜を積極的に形成させた試験皮膜 (No. 1) は、10回の熱衝撃にもトップコートの剥離は認められなかった。また、アンダーコートの上に MgO-Al₂O₃ 皮膜を形成した後ガラス質のトップコートを形成させた皮膜 (No. 2) も良好であった。

さらに実施例 5 において、80wt%Ni-20wt%Crのアンダーコート上にガラス質のトップコートを形成した皮膜 (表 6 試験 No. 1) は、大気プラズマ溶射のみであったが、本発明と同条件の熱衝撃試験において、5回の繰り返しによってもガラス質トップコートが剥離しなかったことは、すでに報告した通りである。

本発明では、金属質アンダーコートを加熱することによって、溶射皮膜の表面および気孔内部に酸化膜を積極的に生成させたが、この処理を加えることに

より10回の熱衝撃試験に耐えることが認められた。

なお、試験皮膜 (No. 2) は、ガラス質のトップコートと接触する面がMgO - Al_2O_3 の酸化物であるため、良好な密着性を示したものと考えられる。

表 7

5

10

No.	皮膜の構成と厚さ			試 験 結 果	備 考
	アンアンダーコート		トップコート		
	金 属 質	セラミックス質	ガラス質	外 観 状 況	
1	80Ni-19Cr- 0.5Al -0.5Si	なし	30 μm	10回後も異常なし	適 合 例
2	120 μm	48MgO -52Al ₂ O ₃ 30μm	30 μm	10回後も異常なし	

(備考)

(1) 熱衝撃試験条件: 650℃×15分加熱後→25℃水中投入 10回繰返し

(2) ガラス質皮膜の組成: 8wt%ZnO-18wt%CaO-10wt%B₂O₃-64wt%SiO₂

(3) 溶射皮膜の数値はwt%を示す。

(4) 比較例の皮膜として、実施例5の試験結果6のNo. 6がある。

15

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明にかかる複合皮膜を有する部材は、鋼製基材の表面に、酸化物を含むアンダーコート溶射皮膜と、その上にフリット材を焼成して得たガラス質皮膜とからなる複合皮膜を有するので、耐食性に加え耐熱性と耐熱衝撃性に優れる。

したがって、本発明の複合皮膜を熔融金属めっき用部材、たとえば、熔融亜鉛めっき、熔融亜鉛-アルミニウム合金めっき、熔融アルミニウムめっきなどの分野で用いられる各種ロール類、軸受け、スリーブ、ブッシュ、めっき量調整用金具などの熔融金属浴用部材として好適に用いられるものである。耐食性にもすぐれているので、酸、アルカリおよび熔融塩環境下などの分野で用いられる部材としても有効である。

25

請求の範囲

1. 鋼鉄製基材の表面に、アンダーコートとして溶射皮膜が形成され、その上に
トップコートとしてガラス質皮膜が形成され、かつ前記溶射皮膜のガラス質皮
5 膜側には酸化物層を有することを特徴とする複合皮膜を有する部材。
2. アンダーコートとして形成された上記溶射皮膜は、少なくとも金属、酸化物
系もしくは非酸化物系のセラミックスおよびそれらのサーメットのうちから選
ばれるいずれか1種または2種以上の溶射材料を溶射して形成されていること
を特徴とする請求の範囲第1項記載の複合皮膜を有する部材。
- 10 3. 上記溶射皮膜は、溶射材料を単独もしくは混合物として、これを一層もしくは
複層に施したものであることを特徴とする請求の範囲第1項記
載の複合皮膜を有する部材。
4. 複層の上記溶射皮膜は、異なる溶射材料を溶射して二層以上の構造を有する
ことを特徴とする請求の範囲第3項記載の複合皮膜を有する部材。
- 15 5. 上記溶射皮膜は、その厚さが10～750 μm であることを特徴とする請求の範
囲第1項記載の複合皮膜を有する部材。
6. 上記溶射皮膜の表面側に形成される酸化物層は、その厚さが0.5 μm 以上で
あることを特徴とする。
7. トップコートとして形成された上記ガラス質皮膜は、 SiO_2 , Na_2O , K_2O , BaO
20 , B_2O_3 , MgO , CaO , PbO , CoO , MnO_2 , NiO , TiO_2 および ZnO のなかから選ばれ
る1種または2種以上の酸化物を主成分とするガラス質原料、ガラスセラミッ
クス、およびほうろうを加熱するか、これらの熔融ガラス質原料浴中に浸漬す
ることによって形成したものであることを特徴とする。
8. 上記ガラス質皮膜は、線膨張係数が $4 \sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の範囲にあることを特
25 徴とする。
9. 鋼鉄基材の表面に、まず、金属、セラミックスおよびそのサーメットのうち
から選ばれるいずれか1種以上の溶射材料を、単独もしくは混合物として、そ
れらを1層もしくは複層にして溶射して溶射皮膜を形成し、次いでこの溶射皮
膜の表面に、ガラス質原料を被覆したのち500～1000℃で0.5～10時間焼成す

るか、熔融ガラス質原料浴中に浸漬することによりガラス質皮膜を形成し、前記溶射皮膜と複合化させることを特徴とする耐食性および耐熔融金属性に優れた複合皮膜を有する部材の製造方法。

10. アンダーコートとなる上記溶射皮膜は、異なる溶射材料を溶射して二層以上5 上に形成することを特徴とする。
11. 溶射皮膜を形成した後、この皮膜を加熱してその表面に酸化物層を生成させることを特徴とする。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C23C28/00, C23C4/10, C23C4/18, C23C2/00, C23D5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C23C28/00-28/04, C23C4/00-4/18, C23C2/00-2/40,
C23D5/00-5/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P	JP, 7-268594, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), October 17, 1995 (17. 10. 95), Claims 1, 2, lines 23 to 34, column 8 (Family: none)	1 - 10
X	JP, 3-44455, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd., Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), February 26, 1991 (26. 02. 91) Claims 1, 2, upper left column, example 2, page 3	1-3, 7, 9
Y	Claims 1, 2, upper left column, example 2, page 3	4-6, 8, 10, 11
X	JP, 6-41713, A (Osaka Fuji Kogyo K.K.), February 15, 1994 (15. 02. 94), Claims 1, 2, lines 14 to 38, column 2	1-5, 7, 10
Y	Claims 1, 2, lines 14 to 38, column 2 (Family: none)	6, 8, 9, 11
	JP, 6-330278, A (Nippon Steel Corp.),	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier document but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 - "A" document member of the same patent family

 Date of the actual completion of the international search
June 3, 1996 (03. 06. 96)

 Date of mailing of the international search report
June 11, 1996 (11. 06. 96)

 Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	November 29, 1994 (29. 11. 94), Example, column 8 (Family: none)	4-6, 10
Y	JP, 52-16517, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), February 7, 1977 (07. 02. 77), Claim 1, upper left column, page 2 (Family: none)	9
Y	JP, 2-97686, A (Fujikura Corp.), April 10, 1990 (10. 04. 90), Claim 1 (Family: none)	9
Y	JP, 61-41758, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), February 28, 1986 (28. 02. 86), Claim 1 (Family: none)	11
Y	By Sei Naruse "Glass Technology" 1st edit., 16th print, February 5, 1976 (05. 02. 76), Kyoritsu Shuppan K.K., p. 264	8
A	WO, 93/11277 (Nittsu Hard K.K.), June 10, 1993 (10. 06. 93), Claim & JP, 4-500074, X (04. 11. 93) & EP, 569585, A1 (18. 11. 93) & US, 5395661, A (07. 03. 95)	1-3, 7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 2 3 C 2 8 / 0 0 , C 2 3 C 4 / 1 0 , C 2 3 C 4 / 1 8
C 2 3 C 2 / 0 0 , C 2 3 D 5 / 0 0

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 2 3 C 2 8 / 0 0 - 2 8 / 0 4 , C 2 3 C 4 / 0 0 - 4 / 1 8 , C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0
C 2 3 D 5 / 0 0 - 5 / 0 8

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 2 ~ 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 ~ 1 9 9 6 年
日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 ~ 1 9 9 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P	J P. 7 - 2 6 8 5 9 4. A (住友金属工業株式会社) 17. 10月. 1995. (17. 10. 95) 請求項 1、2、及び第 8 欄第 2 3 行 ~ 第 3 4 行、 (ファミリーなし)	1 ~ 1 0
X Y	J P. 3 - 4 4 4 5 5. A (住友金属工業株式会社、三菱重工業株式会社) 26. 2月. 1991. (26. 02. 91) 請求項 1、2、第 3 頁左上欄、及び実施例 2 請求項 1、2、第 3 頁左上欄、及び実施例 2	1 ~ 3、7、9 4 ~ 6、8、 1 0、1 1

☒ C 欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 6 . 9 6

国際調査報告の発送日

11.06.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA / JP)

郵便番号 1 0 0

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬 良 聡 機

4 K

9 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP. 6-41713. A (大阪富士工業株式会社) 15. 2月. 1994. (15. 02. 94) 請求項1、2、第2欄第14行~第38行 請求項1、2、第2欄第14行~第38行 (ファミリーなし)	1~5、7、10 6、8、9、11
Y	JP. 6-330278. A (新日本製鐵株式会社) 29. 11月. 1994(29. 22. 94) 第8欄実施例 (ファミリーなし)	4~6、10
Y	JP. 52-16517. A (三菱重工業株式会社) 7. 2月. 1977. (07. 02. 77) 特許請求の範囲第1項、第2頁左上欄 (ファミリーなし)	9
Y	JP. 2-97686. A (藤倉電線株式会社) 10. 4月. 1990. (10. 04. 90) 請求項1 (ファミリーなし)	9
Y	JP. 61-41758. A (工業技術院長) 28. 2月. 1986(28. 02. 86) 請求項1 (ファミリーなし)	11
Y	成瀬 省 著「ガラス工学」初版第16刷、5. 2月. 1976. (05. 02. 76) 共立出版 p. 264	8
A	WO. 93/11277 (日鉄ハード株式会社) 10. 6月. 1993. (10. 06. 93) 特許請求の範囲 & JP. 4-500074. X (04. 11. 93) & EP. 569585. A1 (18. 11. 93) & US. 5395661. A (07. 03. 95)	1~3、7

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.